

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-277369

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 23/46		A 8017-4G		
23/56	3 0 1	A 8017-4G		
23/58		A 8017-4G		
23/89		A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-108833

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 村上 浩

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72)発明者 井原 和則

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

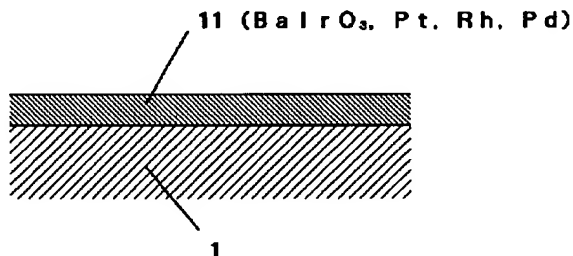
(74)代理人 弁理士 福岡 正明

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 自動車用エンジン等に備えられる排気ガス浄化用触媒において、該触媒の担体に担持されるイリジウムの耐熱性を向上させて、良好なNO<sub>x</sub>浄化性及びHC等に対する低温での浄化性が長期にわたって維持されるようにする。

【構成】 担体1の表面に設けられる触媒担持層11に、他の貴金属触媒と共に、イリジウムを含む複合酸化物もしくは複合金属化合物を担持させる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体表面に金属触媒を含有させた触媒担持層を形成してなる排気ガス浄化用触媒であって、上記触媒担持層に、イリジウムと、バリウム、チタン、ジルコニウム、コバルト、ストロンチウム、カルシウム、銅、ネオジウム、ランタン、ガドリニウム、リチウム、ナトリウムのうちの少なくとも一種とからなる複合酸化物を、他の貴金属触媒と共に担持させたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 担体表面に金属触媒を含有させた触媒担持層を形成してなる排気ガス浄化用触媒であって、上記触媒担持層をベースコート層とオーバーコート層とで構成し、ベースコート層に、イリジウムと、バリウム、チタン、ジルコニウム、コバルト、ストロンチウム、カルシウム、銅、ネオジウム、ランタン、ガドリニウム、リチウム、ナトリウムのうちの少なくとも一種とからなる複合酸化物を担持させると共に、他の貴金属触媒を上記ベースコート層とオーバーコート層の一方もしくは両方に担持させたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 担体表面に金属触媒を含有させた触媒担持層を形成してなる排気ガス浄化用触媒であって、上記触媒担持層に、イリジウムと、セリウム、アルミニウム、ランタン、カルシウム、クロム、リチウム、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ネオジウム、ストロンチウム、ケイ素、サマリウム、チタン、イットリウム、ジルコニウムのうちの少なくとも一種とからなる複合金属化合物を、他の貴金属触媒と共に担持させたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 担体表面に金属触媒を含有させた触媒担持層を形成してなる排気ガス浄化用触媒であって、上記触媒担持層をベースコート層とオーバーコート層とで構成し、ベースコート層に、イリジウムと、セリウム、アルミニウム、ランタン、カルシウム、クロム、リチウム、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ネオジウム、ストロンチウム、ケイ素、サマリウム、チタン、イットリウム、ジルコニウムのうちの少なくとも一種とからなる複合金属化合物を担持させると共に、他の貴金属触媒を上記ベースコート層とオーバーコート層の一方もしくは両方に担持させたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用エンジン等に備えられる排気浄化装置用の触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車用エンジンの排気系統には、排気ガス中の一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NOx)等の有害成分を除去するための排気浄化装置が備えられるが、この装置は上記一酸化炭素及び炭化水素に対する酸化反応、及び窒素酸化物に対する還

2

元反応を促進する触媒によって構成され、その触媒としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属が一般に用いられている。

【0003】 また、特開昭63-116742号公報によれば、セリウム(Ce)酸化物やジルコニウム(Zr)酸化物等である担持層に、触媒として、上記白金等の他に、イリジウム(Ir)、ルテチウム(Ru)、オスミウム(Os)等の貴金属を担持させることが示唆されている。そして、これらの貴金属触媒のうち、特にイリジウムは、酸化雰囲気でのNOxの浄化性に優れていることが知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記イリジウムは1000°C以上で揮発性酸化物となって揮発し、また、熱劣化により他の貴金属触媒と合金化して他の貴金属触媒の反応促進作用を低下せる等、耐熱性に関して問題を有するのである。

【0005】 そこで、本発明は、イリジウムを用いた触媒の耐熱性を向上させ、その優れたNOx浄化性を長期にわたって安定的に得ると共に、併せてHC等に対する低温での浄化性の向上を図ることを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明は次のように構成したことを特徴とする。

【0007】 すなわち、本願の請求項1に係る発明(以下、第1発明という)は、担体表面に金属触媒を含有させた触媒担持層を形成してなる排気ガス浄化用触媒において、上記触媒担持層に、イリジウム(Ir)と、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、コバルト(Co)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、銅(Cu)、ネオジウム(Nd)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)のうちの少なくとも一種とからなる複合酸化物を、他の貴金属触媒と共に担持させたことを特徴とする。

【0008】 ここで、上記複合酸化物としては、BaIrO<sub>3</sub>、BaIr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>、BaIr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2.80</sub>、BaIr<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>O<sub>2.83</sub>、Ba<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>IrO<sub>3.0</sub>、Ca<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>、CaIrO<sub>3</sub>、Ca<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>、~~La<sub>2</sub>CuIrO<sub>6</sub>~~ Gd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、LaLi<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>、Li<sub>8</sub>IrO<sub>6</sub>、Nd<sub>6</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>13</sub>、Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>、Na<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、Sr<sub>2</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、Sr<sub>3</sub>IrO<sub>5</sub>、Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>、Sr<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>、Sr<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>10</sub>、SrIrO<sub>3</sub>、Zr<sub>6</sub>Ir<sub>3</sub>O等が使用される。

【0009】 そして、請求項2に係る発明(以下、第2発明という)においては、担体表面に触媒担持層としてベースコート層とオーバーコート層とを形成し、上記第1発明におけるイリジウムを含む複合酸化物をベースコート層に担持させると共に、他の貴金属触媒をベースコ

10

20

30

40

50

ート層とオーバーコート層の一方もしくは両方に担持させたことを特徴とする。

【0010】さらに、請求項3に係る発明（以下、第3発明という）は、第1発明と同様に、担体表面に金属触媒を含有させた触媒担持層を形成してなる排気ガス浄化用触媒において、上記触媒担持層に、イリジウム（Ir）と、セリウム（Ce）、アルミニウム（Al）、ランタン（La）、カルシウム（Ca）、クロム（Cr）、リチウム（Li）、マグネシウム（Mg）、マンガ（Mn）、モリブデン（Mo）、ネオジウム（Nd）、ストロンチウム（Sr）、ケイ素（Si）、サマリウム（Sm）、チタン（Ti）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）のうちの少なくとも一種とからなる複合金属化合物を、他の貴金属触媒と共に担持させたことを特徴とする。

【0011】ここで、この第3発明における複合金属化合物としては、 $AlIr$ 、 $Al_3Ir$ 、 $Al_9Ir_2$ 、 $CaIr_2$ 、 $CeIr_2$ 、 $CeIr_3$ 、 $CeIr_5$ 、 $Cr_3Ir$ 、 $Ir_1La$ 、 $Ir_2La$ 、 $Ir_3La$ 、 $Ir_5La$ 、 $Ir_7La$ 、 $Ir_1Li$ 、 $Ir_3Li$ 、 $IrMg_3$ 、 $Mg_{44}Ir_7$ 、 $IrMn_3$ 、 $Mo_{3.25}Ir$ 、 $Ir_2Nd$ 、 $Ir_3Nd_5$ 、 $Ir_2Sr$ 、 $IrSi_3$ 、 $Ir_2Si$ 、 $IrSi$ 、 $Ir_3Si$ 、 $IrSm_3$ 、 $IrTi$ 、 $Ir_3Ti$ 、 $IrTi_3$ 、 $Ir_2Y_5$ 、 $IrY_3$ 、 $Ir_2Y$ 、 $Zr_3Ir$ 、 $Zr_5Ir_3$ 、 $ZrIr_3$ 、 $Zr_2Ir$ 等が使用される。

【0012】そして、請求項4に係る発明（以下、第4発明という）は、担体表面に触媒担持層としてベースコート層とオーバーコート層とを形成し、上記第3発明におけるイリジウムを含む複合金属化合物をベースコート層に担持させると共に、他の貴金属触媒をベースコート層とオーバーコート層の一方もしくは両方に担持させたことを特徴とする。

【0013】

【作用】上記の構成によれば、 $NO_x$ に対する浄化性に優れているイリジウムが、触媒担持層中に複合酸化物或は複合金属化合物を構成した状態で含有されることになるが、このような状態では、高温下にあっても該イリジウムの揮発が抑制され或は他の貴金属触媒との合金化が防止されて、耐熱性が向上することになる。その結果、長期間の使用にあっても優れた $NO_x$ 浄化性が得られる触媒が実現される。

【0014】また、このイリジウムを含む複合酸化物もしくは複合金属化合物を含有させることにより、HC等に対する低温での浄化性が維持、促進され、例えば始動時等のエンジン冷間時に排出量が多くなるHCが効果的に浄化されることになる。

【0015】そして、特に第1、第3発明に係る触媒担持層が1層のものは $NO_x$ 浄化性に優れ、また、第2、第4発明に係る触媒担持層を2層構造としたものは、HC等に対する低温での浄化性に優れた作用を示すのであ

る。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明の実施例としては、イリジウムを含む複合酸化物を用いたものと、イリジウムを含む複合金属化合物を用いたものがあり、さらに、そのそれぞれについて、担体の表面に1層の触媒担持層を形成したもの（シングルコート）と、2層の触媒担持層を形成したもの（ダブルコート）とがある。そして、第1実施例として、イリジウムの複合酸化物を用いたシングルコートの触媒から説明する。

【0017】この第1実施例に係る触媒は次のようにして製造される。

【0018】まず、塩化イリジウム（ $IrCl_4$ ）と酸化バリウム（ $BaO$ ）とを用意し、これを混合、攪拌した後、乾燥、焼成し、さらに、粉末化することによりイリジウム-バリウムの複合酸化物（ $BaIrO_3$ ）の粉末を形成する。そして、この粉末に、 $\gamma$ -アルミナ（ $\gamma-Al_2O_3$ ）の粉末480g、ペーマイト（水和アルミナ）120g、水1000cc、硝酸（ $HNO_3$ ）10ccを加え、これらを攪拌して第1のスラリーを作る。

【0019】また、酸化セリウム（ $CeO_2$ ）の粉末540gに、ペーマイト60g、水1000cc、硝酸10ccを加え、これらを攪拌して第2のスラリーを作る。そして、この第1、第2のスラリーを混ぜて第3のスラリーを作る。

【0020】次に、上記のようにして作った第3のスラリーにハニカム状の担体を浸漬し、引きあげた後、余分なスラリーをエアブローによって除去し、250℃で2時間乾燥する。そして、600℃で2時間焼成する。

【0021】さらに、上記担体を、ジニトロロジアミン白金 $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$ 、硝酸ロジウム $[Rh(NO_3)_3]$ 、及びジニトロロジアミンパラジウム $[Pd(NO_2)_2(NO_3)_2]$ の各溶液に、それぞれ250℃で2時間ずつ浸漬して、白金、ロジウム及びパラジウムの各貴金属触媒成分を含浸させると共に、これを600℃で2時間焼成する。

【0022】これにより、図1に示すように、担体1の表面に、触媒成分として、イリジウム-バリウム複合酸化物と白金、ロジウム、パラジウムとが含有された触媒担持層11が形成されることになる。

【0023】その場合に、この触媒担持層は担体に対して重量比で28%となるように調製され、また、イリジウム-バリウム複合酸化物の担持量は、担持層に対して重量比で5～8%に調製される。さらに、担持層中の白金、ロジウム、パラジウムの担持量は、担体のボリューム1リットル当たり、それぞれ、1.33、0.27、1.00gに調製される。

【0024】次に、第2実施例に係るイリジウムを含む複合酸化物を用いたダブルコートの触媒の製造法につい

で説明する。

【0025】この実施例においても、まず、塩化イリジウムと酸化バリウムとを用い、前記第1実施例と同様にして、イリジウム-バリウムの複合酸化物の粉末を形成し、次いで、この粉末に、 $\gamma$ アルミナの粉末480g、ペーナイト120g、水1000cc、硝酸10ccを加え、これらを攪拌することにより第1のスラリーを作る。この第1のスラリーは前記第1実施例で用いた第1のスラリーと全く同じものである。

【0026】次に、この実施例では、上記のようにして作った第1のスラリーに担体を浸漬し、引きあげた後、余分なスラリーをエアブローによって除去し、250℃で2時間乾燥すると共に、その後、600℃で2時間焼成する。

【0027】そして、この担体を、ジニトロジアミン白金及び硝酸ロジウムの各溶液にそれぞれ250℃で2時間ずつ浸漬して、白金及びロジウムの貴金属触媒成分を含浸させると共に、これを600℃で2時間焼成する。これにより、図2に示すように、まず、担体1の表面に、触媒成分としてイリジウム-バリウム複合酸化物と、白金及びロジウムとが含有されたベースコート層12が形成されることになる。

【0028】次に、酸化セリウム粉末にジニトロジアミンパラジウム水溶液を加えて、攪拌、乾燥、焼成すると共に、これを粉砕してパラジウムを含んだ酸化セリウム粉末を形成し、この粉末540gに、ペーナイト60g、水1000cc、硝酸10ccを加え、これらを攪拌することにより、第2のスラリーを作る。

【0029】そして、この第2のスラリーに、上記のようにしてベースコート層が形成された担体を浸漬し、引き上げた後、余分なスラリーを除去した上で、200℃で2時間乾燥し、さらに、600℃で2時間焼成する。これにより、上記ベースコート層12の上に触媒成分としてパラジウムが含有されたオーバーコート層13が形成されることになる。

【0030】その場合に、このダブルコートの触媒においては、ベースコート層は担体に対して重量比で14%となるように、オーバーコート層は28%となるように調製される。また、前記実施例と同様に、イリジウム-バリウム複合酸化物の担持量は触媒担持層に対して重量比で5~8%に調製され、さらに、担持層中の白金、ロジウム、パラジウムの担持量は、担体のボリューム1リットル当たり、それぞれ、1.33、0.27、1.00gに調製される。

【0031】以上のようにして、イリジウムの複合酸化物を含有させたシングルコート及びダブルコートの触媒が製造されることになる。

【0032】次に、これらの触媒のHC及びNO<sub>x</sub>に対する浄化性を確認した試験の結果を説明する。

【0033】ここで、以下に述べる試験では、触媒の耐

久性を確認する必要上、1000℃で50時間のエージングによる強制熱劣化処理を行った触媒を用い、これに排気ガスを通させた際のHCの浄化率及びNO<sub>x</sub>の浄化率を排気ガス温度をパラメータとしてそれぞれ求めた。

【0034】また、HC浄化率確認の試験では、空燃比をややリッチ(A/F=14.5)に設定してエンジンを運転し、NO<sub>x</sub>浄化率確認の試験では、空燃比をリーン(A/F=16.0)に設定して運転した。

10 【0035】なお、第1、第2実施例の試験では、前述の方法で製造したイリジウム-バリウム複合酸化物を含有する触媒に加えて、比較例として、イリジウムを単体で含有させたもの、及びイリジウムを含有しないものについても浄化率を確認した。これらの供試品のうち、本実施例品とイリジウム単体含有品の各触媒成分の含有量は、

Pt:1.33、Rh:0.27、Pd:1.0、Ir:1.6

20 であり、また、イリジウム非含有品の各触媒成分の含有量は、

Pt/Rh=5/1の混合物:1.6、Pd:1.0

である。ここで、数値は担体1リットル当たりの含有量(g/l)であり、また、本実施例品におけるイリジウム1.6g/lの含有量は、イリジウム-バリウム複合酸化物(BaIrO<sub>3</sub>)の触媒担持層に対する5重量%に相当する。

【0036】以上のような条件による試験の結果は図3~図6に示す通りである。

30 【0037】まず、シングルコート触媒のHCに対する浄化性については、図3に示すように、イリジウムを複合酸化物として含有させた本案の実施例に係る触媒は、イリジウムを単体で含有させたもの及び含有させていないものに比べて、同一の浄化率を低温で達成することができ、本実施例に係る触媒のHCに対する低温での浄化性が、1000℃、50時間の熱劣化試験によっても維持されていることが確認されたのである。なお、比較例のうち、イリジウム単体含有品は非含有品より低温浄化性が低下しているのは、単体で含有されたイリジウムが他の貴金属触媒と合金化して、その浄化作用に悪影響を及ぼしたことによるものと考えられる。

40 【0038】また、シングルコート触媒のNO<sub>x</sub>に対する浄化性は図4に示す通りであって、イリジウムのNO<sub>x</sub>浄化性に対する顕著な効果が確認され、特に、これを複合酸化物として含有させた本案の実施例に係る触媒が、単体で含有させたものに比べて高い浄化性を示しているのである。

50 【0039】また、ダブルコート触媒のHCに対する浄化性は図5に示す通りであり、図3に示すシングルコートの場合と同様に、イリジウムを複合酸化物として含有させた本案の実施例に係る触媒の低温浄化性が、イリジ

ウムを単独で含有させたもの及び含有させていないものに比べて優れていることが確認された。

【0040】そして、この図5の結果を図3の結果と比較すれば明かなように、ダブルコートの場合はシングルコートの場合よりもさらに低温での高いHC浄化性が得られるのである。

【0041】さらに、ダブルコート触媒のNO<sub>x</sub>に対する浄化性は図6に示す通りであって、イリジウムのNO<sub>x</sub>浄化性に対する効果が示されているが、その効果は、図4に示すシングルコートの場合のように顕著なものではない。これは、イリジウムのNO<sub>x</sub>浄化作用が酸素雰囲気中で活発化するのであるが、ダブルコートの場合、オーバーコート層に酸素が取り込まれる結果、イリジウムが担持されたベースコート層では酸素が不足することによるものと考えられる。

【0042】なお、以上の実施例では、イリジウムを含む複合化合物を含有した第1スラリーの材料として、塩化イリジウムと酸化バリウムとを用いたが、イリジウムの化合物としては酸化物の使用も可能であり、また、これと複合化する化合物としては、バリウム、チタン、ジルコニウム、コバルト、ストロンチウム、カルシウム、銅、ネオジウム、ランタン、ガドリニウム、リチウム、ナトリウムの酸化物、塩化物、硝酸化物、水酸化物、炭酸化物等の使用が可能である。

【0043】次に、本発明の第3、第4実施例として、イリジウムを含む複合金属化合物を用いたシングルコートの触媒とダブルコートの触媒について説明する。

【0044】まず、第3実施例に係るシングルコートの触媒は、前記第1実施例の触媒とほぼ同様にして、次のようにして製造される。

【0045】即ち、この実施例では、まず、金属としてのイリジウムとランタンとを用意し、これを混合、攪拌した後、乾燥、焼成し、さらに、粉末化することにより、イリジウム-ランタンの複合金属化合物(Ir<sub>2</sub>La)の粉末を形成する。そして、この粉末に、γアルミナの粉末480g、ペーナイト120g、水1000cc、硝酸10ccを加え、これらを攪拌して第1のスラリーを作る。

【0046】また、酸化セリウムの粉末540gに、ペーナイト60g、水1000cc、硝酸10ccを加え、これらを攪拌して第2のスラリーを作る。そして、この第1、第2のスラリーを混ぜて第3のスラリーを作る。

【0047】次に、この第3のスラリーに担体を浸漬し、引きあげた後、余分なスラリーをエアブローによって除去し、250℃で2時間乾燥し、その後、600℃で2時間焼成する。

【0048】さらに、上記担体を、ジニトロジアミン白金、硝酸ロジウム、及びジニトロジアミンパラジウムの各溶液に、それぞれ250℃で2時間ずつ浸漬して、白

金、ロジウム及びパラジウムの各貴金属触媒成分を含浸させると共に、これを、600℃で2時間焼成する。

【0049】これにより、図7に示すように、担体1の表面に、触媒成分として、イリジウム-ランタン複合金属化合物と白金、ロジウム、パラジウムとが含有された触媒担持層21が形成されることになる。

【0050】ここで、この触媒担持層は担体に対して重量比で28%となるように調製され、また、イリジウム-ランタン複合金属化合物の担持量は、担持層に対して重量比で5~8%に調製される。さらに、担持層中の白金、ロジウム、パラジウムの担持量は、担体のボリューム1リットル当たり、それぞれ、1.33、0.27、1.00gに調製される。

【0051】次に、第2実施例に係るイリジウムを含む複合金属化合物を用いたダブルコートの触媒の製造法について説明する。

【0052】この実施例においても、金属としてのイリジウムとランタンとを用い、前記第3実施例と同様に、イリジウム-ランタンの複合金属化合物(Ir<sub>2</sub>La)の粉末を形成し、次いで、この粉末に、γアルミナの粉末480g、ペーナイト120g、水1000cc、硝酸10ccを加え、これらを攪拌することにより第1のスラリーを作る。この第1のスラリーは前記第3実施例で用いた第1のスラリーと全く同じものである。

【0053】次に、この第1のスラリーに担体を浸漬し、引きあげた後余分なスラリーを除去し、250℃で2時間乾燥すると共に、その後、600℃で2時間焼成する。

【0054】そして、この担体を、ジニトロジアミン白金及び硝酸ロジウムの各溶液にそれぞれ250℃で2時間ずつ浸漬して、白金及びロジウムの貴金属触媒成分を含浸させると共に、これを600℃で2時間焼成する。これにより、図8に示すように、まず、担体1の表面に、触媒成分としてイリジウム-ランタン複合金属化合物と、白金及びロジウムとが含有されたベースコート層22が形成されることになる。

【0055】次に、酸化セリウム粉末に、ジニトロジアミンパラジウム水溶液を加えて、攪拌、乾燥、焼成すると共に、これを粉砕してパラジウムを含んだ酸化セリウム粉末を形成し、この粉末540gに、ペーナイト60g、水1000cc、硝酸10ccを加え、これらを攪拌することにより第2のスラリーを作る。

【0056】そして、この第2のスラリーにベースコート層22が形成された担体を浸漬し、引き上げた後、余分なスラリーを除去した上で、200℃で2時間乾燥し、さらに、600℃で2時間焼成する。これにより、上記ベースコート層22の上に触媒成分としてパラジウムが含有されたオーバーコート層23が形成されることになる。

【0057】その場合に、このダブルコートの触媒にお

いては、ベースコート層は担体に対して重量比で14%となるように、オーバーコート層は28%となるように調製される。また、前記第3実施例と同様に、イリジウム-ランタン複合金属化合物の担持量は触媒担持層に対して重量比で5~8%に調製され、さらに、担持層中の白金、ロジウム、パラジウムの担持量は、担体のボリューム1リットル当たり、それぞれ、1.33、0.27、1.00gに調製される。

【0058】以上のようにして、第3、第4実施例として、イリジウムの複合金属化合物を含有させたシングルコート及びダブルコートの触媒が製造されることになる。

【0059】次に、これらの触媒のHC及びNO<sub>x</sub>に対する浄化性確認試験の結果を説明する。

【0060】ここで、これらの実施例についての試験においても、前記第1、第2実施例の場合と同様に、1000°Cで50時間のエージングによる強制熱劣化処理を行った触媒を用い、また、HC浄化率確認の試験では、空燃比をややリッチ(A/F=14.5)に設定してエンジンを運転し、NO<sub>x</sub>浄化率確認の試験では、空燃比をリーン(A/F=16.0)に設定して運転した。

【0061】また、第3、第4実施例に係るイリジウム-ランタン複合金属化合物を含有する触媒に加えて、比較例として、イリジウムを単体で含有させたもの、及びイリジウムを含有しないものについても試験を行い、また、これらの供試品の各触媒成分の含有量は、前述の第1、第2実施例の場合と同様である。

【0062】この第3、第4実施例についての試験の結果は図9~図12に示す通りである。これらの図から明らかにように、イリジウム-ランタン複合金属化合物を担持させた場合も、イリジウム-バリウムの複合酸化物を担持させた場合と同様の結果が得られ、イリジウムのNO<sub>x</sub>に対する良好な浄化性とHCに対する低温での浄化性が、1000°C、50時間の熱劣化試験によっても維持されていることが確認されたのである。

【0063】

【発明の効果】以上のように本発明に係る排気ガス用触媒によれば、NO<sub>x</sub>に対する浄化性に優れているイリジ

ウムが、高温下で揮発したり他の金属触媒と合金化したる等の熱劣化を生じることなく、その良好なNO<sub>x</sub>浄化性が維持されることになる。また、特に始動時等のエンジン冷間時に排出量が多くなるHCに対する低温での浄化性が向上、維持されることになり、その結果、特に自動車用等のエンジンの触媒として、良好な排気ガス浄化性が長期間にわたって維持される触媒が実現されることになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施例に係る触媒の構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の第2実施例に係る触媒の構成を示す断面図である。

【図3】 第1実施例に係る触媒のHC浄化性能を示すグラフである。

【図4】 第1実施例に係る触媒のNO<sub>x</sub>浄化性能を示すグラフである。

【図5】 第2実施例に係る触媒のHC浄化性能を示すグラフである。

【図6】 第2実施例に係る触媒のNO<sub>x</sub>浄化性能を示すグラフである。

【図7】 本発明の第3実施例に係る触媒の構成を示す断面図である。

【図8】 本発明の第4実施例に係る触媒の構成を示す断面図である。

【図9】 第3実施例に係る触媒のHC浄化性能を示すグラフである。

【図10】 第3実施例に係る触媒のNO<sub>x</sub>浄化性能を示すグラフである。

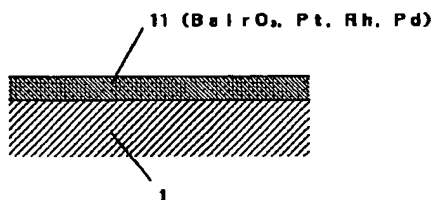
【図11】 第4実施例に係る触媒のHC浄化性能を示すグラフである。

【図12】 第4実施例に係る触媒のNO<sub>x</sub>浄化性能を示すグラフである。

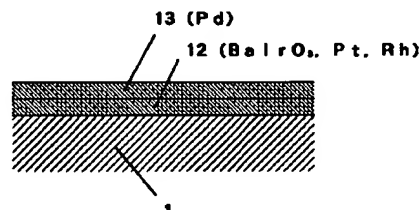
【符号の説明】

- |        |                 |
|--------|-----------------|
| 1      | 担体              |
| 11, 21 | 触媒担持層           |
| 12, 22 | 触媒担持層(ベースコート層)  |
| 13, 23 | 触媒担持層(オーバーコート層) |

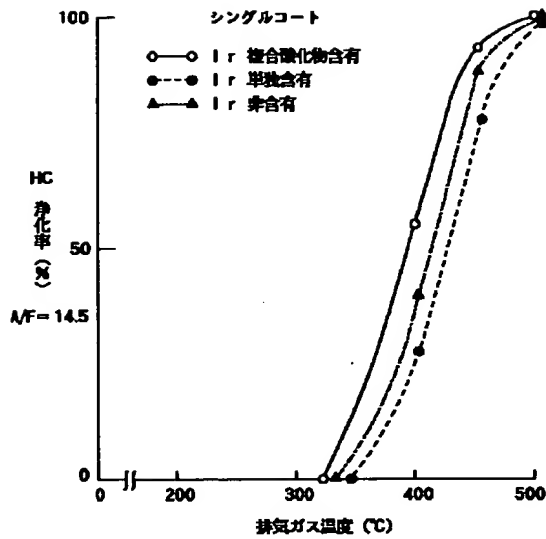
【図1】



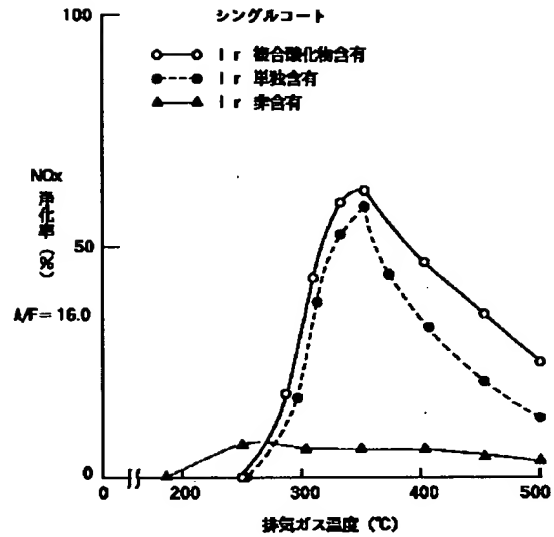
【図2】



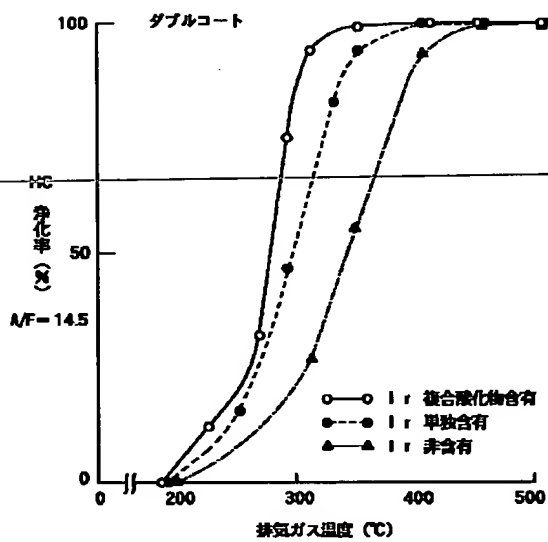
【図3】



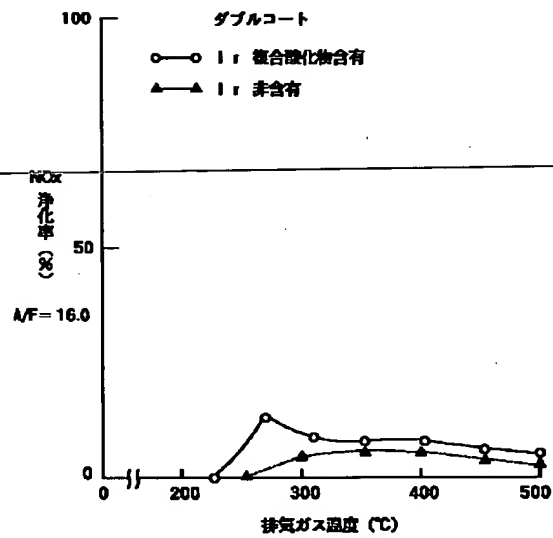
【図4】



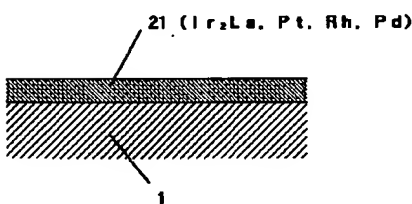
【図5】



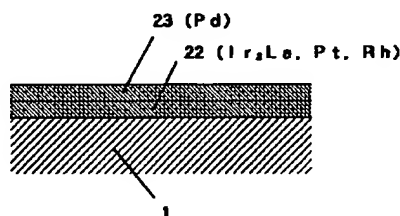
【図6】



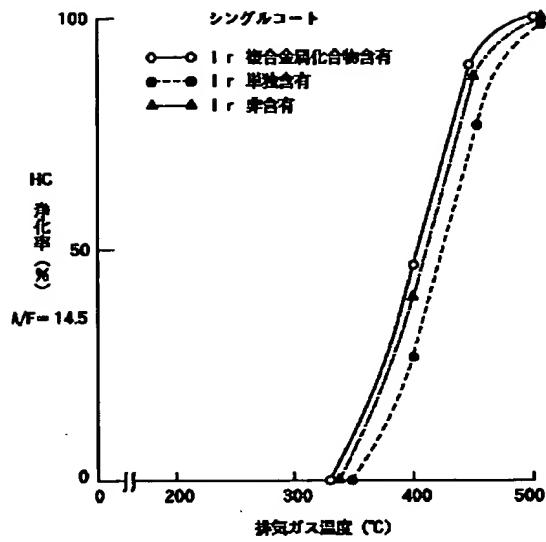
【図7】



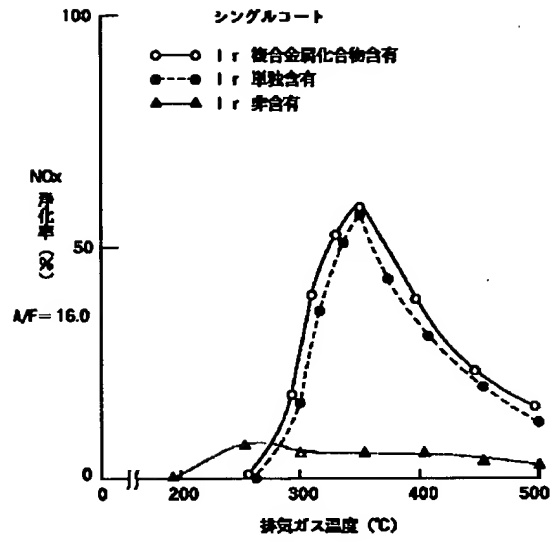
【図8】



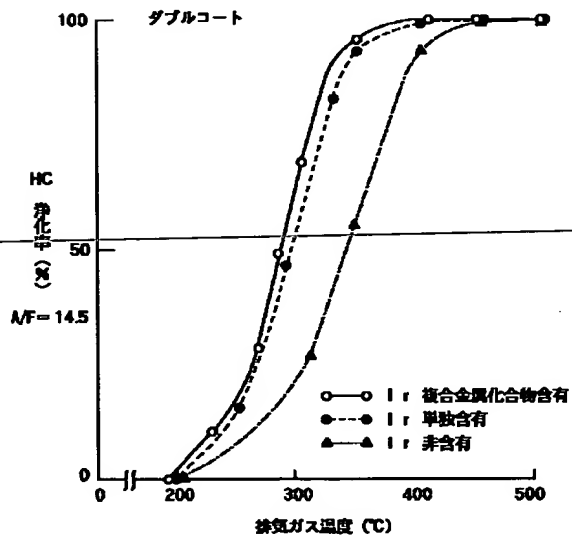
【図9】



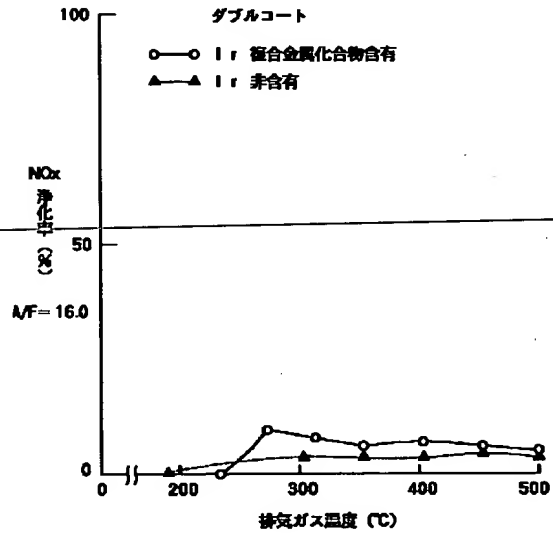
【図10】



【図11】



【図12】





**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : **05-277369**  
(43)Date of publication of application : **26.10.1993**

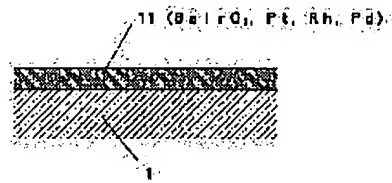
(51)Int.Cl. **B01J 23/46**  
**B01J 23/56**  
**B01J 23/58**  
**B01J 23/89**

(21)Application number : **04-108833** (71)Applicant : **MAZDA MOTOR CORP**  
(22)Date of filing : **31.03.1992** (72)Inventor : **MURAKAMI HIROSHI**  
**IHARA KAZUNORI**

**(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve the heat resistance of Ir supported on a catalyst carrier and to maintain satisfactory NOx removing performance and removing performance to HC, etc., at a low temp. over a long period of time by supporting a multiple oxide or a multiple metal compd. contg. Ir as well as other noble metal catalyst on a catalyst supporting layer formed on the surface of a carrier.

**CONSTITUTION:** A catalyst supporting layer 11 contg. a metal catalyst is formed on the surface of a carrier 1 and the multiple oxide of Ir and at least one among Ba, Ti, Zr, Co, Sr, Ca, Cu, Nd, La, Gd, Li and Na as well as other noble metal catalyst is supported on the catalyst supporting layer 11. As a result, Ir excellent in NOx removing performance does not cause such thermal deterioration as vaporization at a high temp. or alloying with other metal catalysts and the satisfactory NOx removing performance is maintained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **06.11.1998**  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim]

[Claim 1] The catalyst for exhaust air gas cleanups which is a catalyst for exhaust air gas cleanups which comes to form catalyst \*\*\*\*\* which made the carrier surface contain a metal catalyst, and is characterized by making the above-mentioned catalyst \*\*\*\*\* \*\*\*\* the multiple oxide of iridium, barium, titanium, a zirconium, cobalt, strontium, calcium, copper and neodium, a lanthanum, a gadolinium, a lithium, and the sodium which consists of a kind at least with other noble metal catalysts.

[Claim 2] It is the catalyst for exhaust air gas cleanups which comes to form catalyst \*\*\*\*\* which made the carrier surface contain a metal catalyst, and the above-mentioned catalyst \*\*\*\*\* is constituted from a base coat layer and an overcoat layer. in a base coat layer Iridium, While the multiple oxide of barium, titanium, a zirconium, cobalt, strontium, calcium, copper, neodium, a lanthanum, a gadolinium, a lithium, and the sodium which consists of a kind at least is made to \*\*\*\* The catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by making other noble metal catalysts \*\*\*\* in both the above-mentioned base coat layer, and overcoat both [ one side or ].

[Claim 3] The catalyst for exhaust air gas cleanups which is a catalyst for exhaust air gas cleanups which comes to form catalyst \*\*\*\*\* which made the carrier surface contain a metal catalyst, and is characterized by making the above-mentioned catalyst \*\*\*\*\* \*\*\*\* the compound metallic compounds of iridium, a cerium and aluminum, a lanthanum, calcium, chromium, a lithium, magnesium, manganese, molybdenum, neodium, strontium, silicon, samarium, titanium, an yttrium, and the zirconiums which consist of a kind at least with other noble metal catalysts.

[Claim 4] It is the catalyst for exhaust air gas cleanups which comes to form catalyst \*\*\*\*\* which made the carrier surface contain a metal catalyst, and the above-mentioned catalyst \*\*\*\*\* is constituted from a base coat layer and an overcoat layer. in a base coat layer Iridium, A cerium, aluminum, a lanthanum, calcium, chromium, a lithium, While the compound metallic compounds of magnesium, manganese, molybdenum, neodium, strontium, silicon, samarium, titanium, an yttrium, and the zirconiums which consist of a kind at least are made to \*\*\*\* The catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by making other noble metal catalysts \*\*\*\* in both the above-mentioned base coat layer, and overcoat both [ one side or ].

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed description]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the catalyst for exhaust emission control devices with which the engine for automobiles etc. is equipped.

[0002]

[Prior art] Although the exhaust system of the engine for automobiles is equipped with the exhaust emission control device for removing detrimental components, such as a carbon monoxide in exhaust gas (CO), a hydrocarbon (HC), and nitrogen oxide (NOx), this equipment is constituted by the catalyst which promotes the oxidation reaction to the above-mentioned carbon monoxide and a hydrocarbon, and the reduction reaction to nitrogen oxide, and, generally noble metals, such as platinum (Pt), a rhodium (Rh), and palladium (Pd), are used as the catalyst.

[0003] Moreover, according to the Provisional-Publication-No. 116742 [ 63 to ] official report, making the noble metals else [ , such as the above-mentioned platinum, ], such as iridium (Ir), \*\*\*\*\* (Ru), and an osmium (Os), \*\*\*\* is suggested to \*\*\*\*\* which becomes with a cerium (Ce) oxide, a zirconium (Zr) oxide, etc. as a catalyst. And it is known among these noble metal catalysts that especially iridium is excellent in the depuration nature of NOx in an oxidizing atmosphere.

[0004]

[Object of the Invention] However, above 1000 degreeC, the above-mentioned iridium serves as an volatile oxide, and volatilizes, and it alloys with other noble metal catalysts according to heat deterioration, and fall \*\*\*\* etc. has a problem for a reaction promotion operation of other noble metal catalysts about thermal resistance.

[0005] Then, while this invention raises the thermal resistance of the catalyst which used iridium and you obtain the outstanding NOx depuration nature stably over a long period of time, let it be a technical problem to aim at enhancement in the depuration nature in the low temperature over HC etc. collectively.

[0006]

[The means for solving a technical problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, it is characterized by constituting this invention as follows.

[0007] Namely, invention (henceforth the 1st invention) concerning the claim 1 of this application In the catalyst for exhaust air gas cleanups which comes to form catalyst \*\*\*\*\* which made the carrier surface contain a metal catalyst To the above-mentioned catalyst \*\*\*\*\* , iridium (Ir), and barium (Ba), titanium (Ti), A zirconium (Zr), cobalt (Co), strontium (Sr), It is characterized by making the multiple oxide of calcium (calcium), copper (Cu), neodium (Nd), a lanthanum (La), a gadolinium (Gd), a lithium (Li), and the sodium (Na) which consists of a kind at least \*\*\*\* with other noble metal catalysts.

[0008] Here as the above-mentioned multiple oxide BaIrO<sub>3</sub>, BaIr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, BaIr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2.8</sub>, BaIr<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>O<sub>2.83</sub>, and Ba<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub> -- IrO<sub>3.0</sub> and calcium<sub>2</sub> -- IrO<sub>4</sub>, CaIrO<sub>3</sub>, calcium<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>, La<sub>2</sub>CuIrO<sub>6</sub>, and Gd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> -- LaLi<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, Li<sub>8</sub>IrO<sub>6</sub>, Nd<sub>6</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Sr<sub>2</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Sr<sub>3</sub>IrO<sub>5</sub>, Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>, Sr<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, SrIrO<sub>3</sub>, Zr<sub>6</sub>Ir<sub>3</sub>O, etc. are used.

[0009] And in invention (henceforth the 2nd invention) concerning a claim 2, a base coat layer and an overcoat layer are formed in a carrier surface as catalyst \*\*\*\*\* , and while the multiple oxide containing the iridium in the 1st above-mentioned invention is made to \*\*\*\* in a base coat layer, it is characterized by making other noble metal catalysts \*\*\*\* in both a base coat layer, and overcoat both [ one side or ].

[0010] Furthermore, invention (henceforth the 3rd invention) concerning a claim 3 In the catalyst for exhaust air gas cleanups which comes to form catalyst \*\*\*\*\* which made the carrier surface contain a metal catalyst like the 1st invention To the above-mentioned catalyst \*\*\*\*\* , iridium (Ir), and a cerium (Ce), aluminum (aluminum), A lanthanum (La), calcium (calcium), chromium (Cr), a lithium (Li), Magnesium (Mg), manganese (Mn), molybdenum (Mo), neodium (Nd), It is characterized by making the compound metallic compounds of strontium (Sr), silicon (Si), samarium (Sm), titanium (Ti), an yttrium (Y), and the zirconiums (Zr) which consist of a kind at least \*\*\*\* with other noble metal catalysts.

[0011] As compound metallic compounds in this 3rd invention here AlIr, aluminum<sub>3</sub>Ir, aluminum<sub>9</sub>Ir<sub>2</sub>, CaIr<sub>2</sub>, CeIr<sub>2</sub>, CeIr<sub>3</sub>, CeIr<sub>5</sub>, Cr<sub>3</sub>Ir, Ir<sub>1</sub>La, Ir<sub>2</sub>La, Ir<sub>3</sub></SUB> La, Ir<sub>5</sub>La, Ir<sub>7</sub>La, Ir<sub>1</sub> -- Li and Ir<sub>3</sub> -- Li, IrMg<sub>3</sub>, Mg<sub>44</sub>Ir<sub>7</sub>, and IrMn<sub>3</sub> and Mo -- 3.25 Ir Ir<sub>2</sub>Nd, Ir<sub>3</sub>Nd<sub>5</sub>, Ir<sub>2</sub>Sr, and IrSi<sub>3</sub> and Ir<sub>2</sub> -- Si, IrSi, Ir<sub>3</sub>Si, and IrSm<sub>3</sub>, IrTi and Ir<sub>3</sub> -- Ti, IrTi<sub>3</sub>, Ir<sub>2</sub>Y<sub>5</sub>, and IrY<sub>3</sub> and Ir<sub>2</sub> -- Y and Zr<sub>3</sub> -- Ir and Zr<sub>5</sub> -- Ir<sub>3</sub>, ZrIr<sub>3</sub>, Zr<sub>2</sub>Ir, etc. are used

[0012] And invention (henceforth the 4th invention) concerning a claim 4 forms a base coat layer and an overcoat layer in a carrier surface as catalyst \*\*\*\*\* , and it is characterized by making other noble metal catalysts \*\*\*\* in both a base coat layer,

and overcoat both [ one side or ] while it is made to \*\*\*\* the compound metallic compounds containing the iridium in the 3rd above-mentioned invention in a base coat layer.

[0013]

[Operation] In such the status, although according to the above-mentioned configuration iridium excellent in the depuration nature to NOx will contain where a multiple oxide or compound metallic compounds is constituted in catalyst \*\*\*\*\*, even if it is under an elevated temperature, volatilization of this iridium will be suppressed, or alloying with other noble metal catalysts will be prevented, and \*\*\*\* and thermal resistance will improve. Consequently, the catalyst from which NOx depuration nature which was excellent even if it was in prolonged use is obtained is realized.

[0014] Moreover, HC whose discharge the depuration nature in the low temperature over HC etc. is maintained and promoted, for example, increases at the time between [ at the time of starting etc. ] the engine colds will be effectively purified by making the multiple oxide or compound metallic compounds containing this iridium contain.

[0015] And the operation which catalyst \*\*\*\*\* concerning especially the 1st and the 3rd invention excelled [ what / made catalyst \*\*\*\*\* which excels / thing / of one layer ] in NOx depuration nature, and starts the 2nd and the 4th invention two-layer structure ] in the depuration nature in the low temperature over HC etc. is shown.

[0016]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. In addition, as an example of this invention, there are a thing using the multiple oxide containing iridium and a thing using the compound metallic compounds containing iridium, and there are what (single coat) formed catalyst \*\*\*\*\* of one layer on the surface of support about the each, and a thing (double coat) in which two-layer catalyst \*\*\*\*\* was formed, further. And it explains from the catalyst of a single coat using the multiple oxide of iridium as the 1st example.

[0017] The catalyst concerning this 1st example is manufactured as follows.

[0018] First, after preparing an iridium chloride ( $\text{IrCl}_4$ ) and a barium oxide ( $\text{BaO}$ ) and mixing and agitating this, it dries and calcinates and the powder of the multiple oxide ( $\text{BaIrO}_3$ ) of iridium-barium is further formed by carrying out the pulverization. And 480g [ of the powder of a gamma alumina ( $\gamma\text{-aluminum}_2\text{O}_3$ ) ] and Boehmite (hydration alumina) 120g, 1000 cc of water, and ten cc ( $\text{HNO}_3$ ) of nitric acids are added to this powder, these are agitated, and the 1st slurry is made.

[0019] Moreover, Boehmite 60g, 1000 cc of water, and ten cc of nitric acids are added to 540g of the powder of a cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ), these are agitated, and the 2nd slurry is made. And this 1st [ the ] and the 2nd slurry are mixed and the 3rd slurry is made.

[0020] Next, after are immersed and pulling up honeycomb-like support to the 3rd slurry made as mentioned above, an air blow removes an excessive slurry and it dries at 250 degrees C for 2 hours. And it calcinates at 600 degrees C for 2 hours.

[0021] Furthermore, while the above-mentioned support is flooded with each solution of a dinitro diamine platinum [ $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ] nitric-acid rhodium [ $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ] and dinitro diamine palladium [ $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2$ ] by a unit of 2 hour at 250 degrees C, respectively and each noble-metal-catalyst component of platinum, a rhodium, and palladium is made to impregnate, this is calcinated at 600 degrees C for 2 hours.

[0022] By this, as shown in drawing 1, catalyst \*\*\*\*\* 11 which an iridium-barium-multiple-oxide, and platinum, a rhodium and palladium contained will be formed in the front face of support 1 as a catalyst component.

[0023] In this case, this catalyst \*\*\*\*\* is prepared so that it may become 28% by the weight ratio to support, and \*\*\*\*\* of an iridium-barium multiple oxide is prepared to 5 - 8% by the weight ratio to \*\*\*\*\* . Furthermore, \*\*\*\*\* of the platinum in \*\*\*\*\* , a rhodium, and palladium is prepared by 1.33, 0.27, and 1.00g per 1l. of volumes of support, respectively.

[0024] Next, the manufacturing method of the catalyst of a double coat using the multiple oxide containing the iridium concerning the 2nd example is explained.

[0025] First, using an iridium chloride and a barium oxide, like the 1st aforementioned example, the powder of the multiple oxide of iridium-barium is formed, 480g [ of the powder of a gamma alumina ] and Boehmite 120g, 1000 cc of water, and ten cc of nitric acids are added, and, subsequently to this powder, the 1st slurry is made by agitating these also in this example. This 1st slurry is completely the same as the 1st slurry used in the 1st aforementioned example.

[0026] Next, in this example, after are immersed and pulling up support to the 1st slurry made as mentioned above, while an air blow removes an excessive slurry and it dries at 250 degrees C for 2 hours, it calcinates at 600 degrees C after that for 2 hours.

[0027] And while this support is flooded with each solution of dinitro diamine platinum and a nitric-acid rhodium by a unit of 2 hour at 250 degrees C, respectively and the noble-metal-catalyst component of platinum and a rhodium is made to impregnate, this is calcinated at 600 degrees C for 2 hours. By this, as shown in drawing 2, the base coat layer 12 which the iridium-barium multiple oxide, and platinum and a rhodium contained as a catalyst component will be first formed in the front face of support 1.

[0028] Next, while the dinitro diamine palladium aqueous solution is moreover agitated, dried and calcinated to cerium-oxide powder, the cerium-oxide powder which ground this and contained palladium is formed, Boehmite 60g, 1000 cc of water, and ten cc of nitric acids are added to 540g of this powder, and the 2nd slurry is made by agitating these.

[0029] And after were immersed, pulling up the support by which the base coat layer was formed as mentioned above in this 2nd slurry and removing an excessive slurry, it dries by 200 degreeC for 2 hours, and calcinates by 600 degreeC further for 2 hours. By this, the overcoat layer 13 which palladium contained as a catalyst component will be formed on the above-mentioned base coat layer 12.

[0030] In this case, in the catalyst of this double coat, an overcoat layer is prepared so that it may become 28% so that a base coat layer may become 14% by the weight ratio to support. Moreover, like the aforementioned example, \*\*\*\*\* of an iridium-barium multiple oxide is prepared to 5 - 8% by the weight ratio to catalyst \*\*\*\*\* , and \*\*\*\*\* of the platinum in

\*\*\*\*\*, a rhodium, and palladium is further prepared by 1.33, 0.27, and 1.00g per 1l. of volumes of support, respectively.

[0031] The catalyst of the single coat which made the multiple oxide of iridium contain as mentioned above, and a double coat will be manufactured.

[0032] Next, the result of the examination which checked the depuration nature to HC and NOx of these catalysts is explained.

[0033] Here, in the examination described below, the rate of depuration of HC at the time of making this pass exhaust gas by 1000 degreeC when [ required ] checking the endurance of a catalyst using the catalyst which performed compulsive heat deterioration processing by aging of 50 hours, and the rate of depuration of NOx were asked for exhaust gas temperature as a parameter, respectively.

[0034] moreover -- an examination of the rate authentication of HC depuration -- an air-fuel ratio -- a little -- being rich (A/F=14.5) -- it set up and the engine was operated, and in the examination of the rate authentication of NOx depuration, the air-fuel ratio was set as \*\*\*\*\* (A/F=16.0); and it operated

[0035] In addition, in addition to the catalyst containing the iridium-barium multiple oxide manufactured by the above-mentioned technique, in the examination of the 1st and the 2nd example, the rate of depuration was checked also about the thing which made iridium contain alone as an example of a comparison, and the thing which does not contain iridium. The contents of each catalyst component of this example article and an iridium independent inclusion article are Pt:1.33, Rh:0.27, Pd:1.0, and Ir:1.6 among these \*\*\*\*\*s, and the contents of each catalyst component of iridium a non-containing article are mixture:1.6 of Pt/Rh=5/1, and Pd:1.0. here -- a numeric value -- the content per 1l. of support (g/l) -- it is -- moreover, this example -- \*\*\*\* -- an iridium 1.6g [ to kick ]/l. content corresponds to 5% of the weight to catalyst \*\*\*\*\* of an iridium-barium multiple oxide (BaIrO3)

[0036] The result of the examination by the above conditions is as being shown in drawing 3 - drawing 6.

[0037] first, about the depuration nature to HC of a single-coat catalyst As shown in drawing 3, the catalyst concerning the example of \*\*\*\* which made iridium contain as a multiple oxide Compared with the thing which made iridium contain independently, and the thing which is not made to contain, the same rate of depuration can be attained at low temperature, and it was checked that the depuration nature in the low temperature over HC of the catalyst concerning this example is maintained also by 1000 degreeC and heat deterioration examination of 50 hours. In addition, it is thought that an iridium independent-among examples of comparison inclusion article depends on the iridium contained independently having alloyed with other noble metal catalysts, and having affected the cleaning effect that low-temperature depuration nature was falling from non-containing elegance.

[0038] Moreover, the depuration nature to NOx of a single-coat catalyst is as being shown in drawing 4, the remarkable effect over NOx depuration nature of iridium is checked, and the catalyst concerning the example of \*\*\*\* which made this contain as a multiple oxide especially shows high depuration nature compared with the thing made to contain independently.

[0039] Moreover, the depuration nature to HC of a double-coat catalyst is as being shown in drawing 5, and it was checked that the low-temperature depuration nature of the catalyst which starts the example of \*\*\*\* which made iridium contain as a multiple oxide like the case of the single coat shown in drawing 3 is excellent compared with the thing which made iridium contain independently, and the thing which is not made to contain.

[0040] And if the result of this drawing 5 is compared with the result of drawing 3, in the case of a double coat, high HC depuration nature in low temperature will be further obtained rather than the case of a single coat so that clearly.

[0041] Furthermore, although the depuration nature to NOx of a double-coat catalyst is as being shown in drawing 6 and the effect over NOx depuration nature of iridium is shown, the effect is not remarkable like [ in the case of the single coat shown in drawing 4 ]. Although NOx cleaning effect of iridium activates in the oxygen ambient atmosphere, this is considered to be based on oxygen running short in the base coat layer by which iridium was \*\*\*\*ed, as a result of oxygen's is incorporated by the overcoat layer in the case of a double coat.

[0042] In addition, although the iridium chloride and the barium oxide were used as a material of the 1st slurry containing the multiple oxide containing iridium in the above example As a compound which is possible also for use of an oxide and composite-izes it with this as a compound of iridium Use of barium, titanium, a zirconium, cobalt, strontium, calcium, copper, neodium, a lanthanum, a gadolinium, a lithium, the oxide of sodium, a chloride, a nitric-acid ghost, a hydroxide, a carbonation object, etc. is possible.

[0043] Next, the catalyst of a single coat and the catalyst of a double coat using the compound metallic compounds containing iridium are explained as the 3rd of this invention, and the 4th example.

[0044] First, the catalyst of the single coat concerning the 3rd example is manufactured as follows almost like the catalyst of the 1st aforementioned example.

[0045] That is, in this example, after preparing the iridium and the lanthanum as a metal and mixing and agitating this first, it dries and calcinates and the powder of the compound metallic compounds (Ir2La) of an iridium-lanthanum is further formed by carrying out the pulverization. And 480g [ of the powder of a gamma alumina ] and Boehmite 120g, 1000 cc of water, and ten cc of nitric acids are added to this powder, these are agitated, and the 1st slurry is made.

[0046] Moreover, Boehmite 60g, 1000 cc of water, and ten cc of nitric acids are added to 540g of the powder of a cerium oxide, these are agitated, and the 2nd slurry is made. And this 1st [ the ] and the 2nd slurry are mixed and the 3rd slurry is made.

[0047] Next, after are immersed and pulling up support to this 3rd slurry, an air blow removes an excessive slurry, and it dries at 250 degrees C for 2 hours, and calcinates at 600 degrees C after that for 2 hours.

[0048] Furthermore, while the above-mentioned support is flooded with each solution of dinitro diamine platinum, a nitric-acid rhodium, and dinitro diamine palladium by a unit of 2 hour at 250 degrees C, respectively and each noble-metal-catalyst

component of platinum, a rhodium, and palladium is made to impregnate, this is calcinated at 600 degrees C for 2 hours.

[0049] By this, as shown in drawing 7, catalyst \*\*\*\*\* 21 which iridium-lanthanum compound metallic compounds, and platinum, a rhodium and palladium contained will be formed in the front face of support 1 as a catalyst component.

[0050] Here, this catalyst \*\*\*\*\* is prepared so that it may become 28% by the weight ratio to support, and \*\*\*\*\* of iridium-lanthanum compound metallic compounds is prepared to 5 - 8% by the weight ratio to \*\*\*\*\* . Furthermore, \*\*\*\*\* of the platinum in \*\*\*\*\* , a rhodium, and palladium is prepared by 1.33, 0.27, and 1.00g per 1l. of volumes of support, respectively.

[0051] Next, the manufacturing method of the catalyst of a double coat using the compound metallic compounds containing the iridium concerning the 2nd example is explained.

[0052] Using the iridium and the lanthanum as a metal, like the 3rd aforementioned example, the powder of the compound metallic compounds (Ir2La) of an iridium-lanthanum is formed, subsequently to this powder, 480g [ of the powder of a gamma alumina ] and Boehmite 120g, 1000 cc of water, and ten cc of nitric acids are added, and the 1st slurry is made by agitating these also in this example. This 1st slurry is completely the same as the 1st slurry used in the 3rd aforementioned example.

[0053] Next, after are immersed and pulling up support to this 1st slurry, while an excessive slurry is removed and it dries at 250 degrees C for 2 hours, it calcinates at 600 degrees C after that for 2 hours.

[0054] And while this support is flooded with each solution of dinitro diamine platinum and a nitric-acid rhodium by a unit of 2 hour at 250 degrees C, respectively and the noble-metal-catalyst component of platinum and a rhodium is made to impregnate, this is calcinated at 600 degrees C for 2 hours. By this, as shown in drawing 8, the base coat layer 22 which iridium-lanthanum compound metallic compounds, and platinum and a rhodium contained as a catalyst component will be first formed in the front face of support 1.

[0055] Next, the cerium-oxide powder which ground this to it and contained palladium in it while the \*\*\*\*\* diamine palladium aqueous solution was moreover agitated, dried and calcinated to cerium-oxide powder is formed, Boehmite 60g, 1000 cc of water, and ten cc of nitric acids are added to 540g of this powder, and the 2nd slurry is made by agitating these.

[0056] And after were immersed, pulling up the support in which the base coat layer 22 was formed to this 2nd slurry and removing an excessive slurry, it dries by 200 degreeC for 2 hours, and calcinates by 600 degreeC further for 2 hours. By this, the overcoat layer 23 which palladium contained as a catalyst component will be formed on the above-mentioned base coat layer 22.

[0057] In this case, in the catalyst of this double coat, an overcoat layer is prepared so that it may become 28% so that a base coat layer may become 14% by the weight ratio to support. Moreover, like the 3rd aforementioned example, \*\*\*\*\* of iridium-lanthanum compound metallic compounds is prepared to 5 - 8% by the weight ratio to catalyst \*\*\*\*\* , and \*\*\*\*\* of the platinum in \*\*\*\*\* , a rhodium, and palladium is further prepared by 1.33, 0.27, and 1.00g per 1l. of volumes of support, respectively.

[0058] The catalyst of the single coat which made the compound metallic compounds of iridium contain as the 3rd and the 4th example as mentioned above, and a double coat will be manufactured.

[0059] Next, the result of the depuration nature confirmatory test to HC and NOx of these catalysts is explained.

[0060] It also sets to the examination about these examples here, like the case of the above 1st and the 2nd example. The catalyst which performed compulsive heat deterioration processing by aging of 50 hours by 1000 degreeC is used. in an examination of the rate authentication of HC depuration an air-fuel ratio -- a little -- being rich (A/F-14.5) -- it set up and the engine was operated, and in the examination of the rate authentication of NOx depuration, the air-fuel ratio was set as \*\*\*\*\* (A / F-16.0), and it operated

[0061] Moreover, it examines also about the thing which made iridium contain alone as an example of a comparison in addition to the catalyst containing the iridium-lanthanum compound metallic compounds concerning the 3rd and the 4th example, and the thing which does not contain iridium, and the content of each catalyst component of these \*\*\*\*\*s is the same as that of the case of the above-mentioned 1st and the 2nd example.

[0062] The result of the examination about this 3rd [ the ] and the 4th example is as being shown in drawing 9 - drawing 12 . When iridium-lanthanum compound metallic compounds were made to \*\*\*\*\* so that clearly from these drawings, the same result as the case where the multiple oxide of iridium-barium is made to \*\*\*\*\* was obtained, and it was checked that the good depuration nature to NOx of iridium and the depuration nature in the low temperature over HC are maintained also by 1000 degreeC and heat deterioration examination of 50 hours.

[0063]

[Effect of the invention] The good NOx depuration nature will be maintained, without iridium excellent in the depuration nature to NOx producing the heat deterioration of volatilizing under an elevated temperature or alloying with other metal catalysts according to the catalyst for exhaust gas which starts this invention as mentioned above. Moreover, the catalyst with which the depuration nature in the low temperature over HC whose discharge increases especially at the time between [ at the time of starting etc. ] the engine colds will improve, and will be maintained, and good exhaust air gas cleanup nature is maintained over a long period of time as a catalyst of the engines the result, especially for automobiles, etc. will be realized.

---

[Translation done.]